

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
دانشگاه تربیت معلم آذربایجان  
دانشکده علوم پایه  
گروه شیمی

پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد  
رشته شیمی

مطالعه‌ی ساختار و طیف  $^1\text{H-NMR}$  برخی مایعات یونی بر پایه‌ی  
پیریدین و مشتقات سلیسیله‌ی شده آنها توسط روش‌های *ab initio*

استاد راهنما:

دکتر جابرجهان بین سردرودی

اساتید مشاور:

دکتر سعید امینی

دکتر محمد قلعه‌اسدی

پژوهشگر:

مجید نجفی اصل

مهرماه ۹۰

تبریز - ایران

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم و خواهر و برادر عزیزم:

لحظه‌ای که همیشه انتظارش را داشتم و اینک چه حقیرانه می‌نماید:

آنچه انگاشتم و آنچه در سطور بر انعطاف کاغذها رسم کردم همه را تقدیم می‌کنم به  
خستگی‌ناپذیرترین دستان آسمانی که در پیچ و تاب‌های نورانشان پیغمبران آسمانی من بودند و  
همیشه آوازهای پاک فرشتگان صبح در مسیر زندگانیم به مهربانی بی‌پایانشان آراسته است.

## چکیده:

در این پایان‌نامه ساختار مایعات یونی تحت بررسی با استفاده از روش تابعیت چگالی و طیف‌سنجی فرکانس ارتعاشی مورد مطالعه قرار گرفته است. انرژی‌های نسبی و تغییرات صورت‌بندی‌های فضایی زوج‌یون‌ها با استفاده از روش B3LYP/6-31G(d) بررسی شده است و ساختار حالت پایه با استفاده از طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته و با روش‌های هارتری-فاک و تابعیت چگالی نتایج تجربی با نتایج نظری مقایسه شده است. همچنین در این پایان‌نامه تأثیرات پیوند هیدروژنی و برهمکنش‌های الکترواستاتیک در ساختار مایعات یونی بررسی شده است.

کلمات کلیدی: مایعات یونی، طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته، پیوند هیدروژنی، هندسه مولکولی، *ab initio*

فصل اول

۱	..... مایعات یونی ( ۱-۱ )
۱	..... نحوه‌ی پیدایش و کاربرد مایعات یونی ( ۱-۱-۱ )
۲	..... ساختار مایعات یونی ( ۲-۱-۱ )
۳	..... برخی خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی ( ۳-۱-۱ )
۳	..... فشار بخار ناچیز ..... ( ۱-۳-۱-۱ )
۳	..... محدوده‌ی دمایی مایع بودن و پایداری حرارتی ..... ( ۲-۳-۱-۱ )
۴	..... نقطه‌ی ذوب ..... ( ۳-۳-۱-۱ )
۴	..... گرانروی ..... ( ۴-۳-۱-۱ )
۵	..... چگالی ..... ( ۵-۳-۱-۱ )
۵	..... حلالیت ..... ( ۶-۳-۱-۱ )
۵	..... مروری بر مطالعات انجام یافته در طیف سنجی تشدید مغناطیس هسته مایعات یونی ..... ( ۴-۱ )
۷	..... طیف‌سنجی ..... ( ۶-۱ )
۷	..... طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته ..... ( ۷-۱ )
۹	..... هسته در میدان مغناطیسی ..... ( ۱-۷-۱ )
۱۱	..... جابجایی شیمیایی و پوشش شیمیایی ..... ( ۲-۷-۱ )
۱۴	..... مقدار مطلق جابجایی شیمیایی ..... ( ۳-۷-۱ )
۱۵	..... تانسور جابجایی شیمیایی ..... ( ۴-۷-۱ )
۱۶	..... سیستم محور اصلی ..... ( ۵-۷-۱ )
۱۷	..... جابجایی شیمیایی همسانگرد ..... ( ۶-۷-۱ )
۱۷	..... پیش‌زمینه‌ی نظری در طیف‌سنجی و تابعیت چگالی ..... ( ۸-۱ )
۱۸	..... معادلات پوشش شیمیایی ..... ( ۱-۸-۱ )
۱۸	..... تئوری کلی تابعیت چگالی و پارامتر پوشش طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته ..... ( ۲-۸-۱ )
۲۱	..... مسئله‌ی پیمانه ..... ( ۳-۸-۱ )

۲۱	..... ( ۹-۱ ) حلال پوشی در شیمی محاسباتی
۲۲	..... ( ۱-۹-۱ ) محاسبه‌ی انرژی آزاد در روش‌های حلال پوشی
۲۲	..... ( ۲-۹-۱ ) انواع روش‌های حلال پوشی
۲۲	..... ( ۱-۲-۹-۱ ) مدل بورن
۲۳	..... ( ۲-۲-۹-۱ ) مدل بورن تعمیم یافته
۲۳	..... ( ۳-۲-۹-۱ ) مدل انساگر
۲۳	..... ( ۴-۲-۹-۱ ) روش قطبش پذیر
۲۴	..... ( ۵-۲-۹-۱ ) مدل COSMO
۲۴	..... ( ۱۰-۱ ) شیمی محاسباتی
۲۵	..... ( ۱۱-۱ ) روش‌های شیمی محاسباتی
۲۵	..... ( ۱-۱۱-۱ ) مکانیک مولکولی
۲۵	..... ( ۲-۱۱-۱ ) روش‌های نیمه تجربی
۲۶	..... ( ۳-۱۱-۱ ) روش ab initio
۲۷	..... ( ۴-۱۱-۱ ) روش هارتری-فاک
۲۹	..... ( ۱۲-۱ ) مجموعه‌ی پایه
۳۱	..... ( ۱-۱۲-۱ ) طبقه‌بندی مجموعه‌های پایه
۳۱	..... ( ۱۳-۱ ) همبستگی الکترونی
۳۲	..... ( ۱۴-۱ ) روش تابعیت چگالی
۳۳	..... ( ۱-۱۴-۱ ) نظریه‌های هوهنبرگ-کوهن
۳۴	..... ( ۲-۱۴-۱ ) تابعیت انرژی
۳۶	..... ( ۳-۱۴-۱ ) تقریبهای تابعی تبادل-همبستگی
۳۷	..... ( ۱۵-۱ ) روند مطالعات انجام یافته مایعات یونی با استفاده از نظریه تابعیت چگالی
۳۷	..... ( ۱۶-۱ ) هدف از پایان‌نامه
۳۸	..... <b>فصل دوم</b>
۳۹	..... ( ۱-۲ ) نرم‌افزارهای مورد استفاده در این پایان‌نامه

۳۹.....	برنامه‌ی ( ۲-۲ )
۳۹.....	برنامه‌ی ( ۳-۲ )
.....	برنامه‌ی Gabedit ( ۴-۲ )
۴۲.....	تست کارآیی نرم‌افزار GAMESS در محاسبه جابجایی شیمیایی پروتون ( ۵-۲ )
۴۴.....	<b>فصل سوم</b>
۴۵.....	ساختارهای مورد مطالعه ( ۱-۳ )
۴۵.....	بخش مطالعه‌ی ساختار مایعات یونی تحت بررسی ( ۲-۳ )
۴۶.....	مطالعه‌ی ساختار ۴-(دی‌متیل آمینو)-۱-(تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم کلرید ( ۱-۲-۳ )
۴۶.....	بررسی صورت‌بندیهای فضایی از لحاظ انرژی در فازگازی ( ۱-۲-۳ )
.....	بررسی صورت‌بندیهای فضایی از لحاظ انرژی در فاز حلال
۴۸.....	کلروفرم
.....	مطالعه‌ی ساختار ۴-(دی‌متیل آمینو)-۱-(تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم
۵۲.....	تترافلوروئوروبات
.....	مطالعه‌ی ساختار ۴-(دی‌متیل آمینو)-۱-(تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم تترافلوروئوروبات در فاز گازی ... ۵۲
.....	مطالعه‌ی ساختار ۴-(دی‌متیل آمینو)-۱-(تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم تترافلوروئوروبات در فاز حلال
۵۵.....	کلروفرم
۵۶.....	مطالعه‌ی ساختار ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم برماید ( ۳-۲-۳ )
۵۶.....	مطالعه‌ی ساختار ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم برماید در فاز گازی ( ۱-۳-۲-۳ )
.....	مطالعه‌ی ساختار ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم برماید در فاز حلال
۶۳.....	کلروفرم
۶۶.....	مطالعه‌ی ساختار ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروئوروبات ( ۴-۲-۳ )
۶۶.....	مطالعه‌ی ساختار ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروئوروبات در فاز گازی ( ۱-۴-۲-۳ )
.....	مطالعه‌ی ساختار ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروئوروبات در فاز حلال
۷۰.....	کلروفرم
۷۳.....	محاسبه‌ی جابجایی شیمیایی نظری برخی مایعات یونی ( ۳-۳ )

- ۳-۳-۱) داده‌های حاصل از روش تابعیت چگالی در فاز گازی در کاتیون ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم..... ۷۴
- ۳-۳-۲) داده‌های حاصل از روش تابعیت چگالی در فاز حلال کلروفرم در کاتیون ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم..... ۷۵
- ۳-۳-۳) داده‌های حاصل از روش هارتری-فاک در فاز گازی در کاتیون ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم..... ۷۶
- ۳-۳-۴) داده‌های حاصل از روش هارتری-فاک در فاز حلال در کاتیون ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم..... ۷۷
- ۳-۳-۵) داده‌های حاصل از روش تابعیت چگالی در فاز گازی در ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم کلراید..... ۷۹
- ۳-۳-۶) داده‌های حاصل از روش تابعیت چگالی در فاز حلال کلروفرم در ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم کلراید..... ۸۰
- ۳-۳-۷) داده‌های حاصل از روش هارتری-فاک در فاز گازی در ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم کلراید..... ۸۱
- ۳-۳-۸) داده‌های حاصل از روش هارتری-فاک در فاز حلال کلروفرم در ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم کلراید..... ۸۲
- ۳-۳-۹) داده‌های حاصل از روش تابعیت چگالی مربوط به کاتیون ۱- بوتیل-۴- (دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم در فاز گازی..... ۸۴
- ۳-۳-۱۰) داده‌های حاصل از روش تابعیت چگالی مربوط به کاتیون ۱- بوتیل-۴- (دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم در فاز حلال کلروفرم..... ۸۵
- ۳-۳-۱۱) داده‌های حاصل از روش هارتری-فاک مربوط به کاتیون ۱- بوتیل-۴- (دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم در فاز گازی..... ۸۶
- ۳-۳-۱۲) داده‌های حاصل از روش هارتری-فاک مربوط به کاتیون ۱- بوتیل-۴- (دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم در فاز حلال کلروفرم..... ۸۷
- ۳-۳-۱۳) داده‌های حاصل از روش تابعیت چگالی مربوط به ۱- بوتیل-۴- (دی‌متیل آمینو) پیریدینیوم بر مایه در فاز گازی..... ۸۸



- ۳-۳-۱۴) داده‌های حاصل از روش تابعیت چگالی مربوط به ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل‌آمینو)پیریدینیوم برماید در فاز حلال کلروفرم..... ۸۹
- ۳-۳-۱۵) داده‌های حاصل از روش هارتری-فاک مربوط به ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل‌آمینو)پیریدینیوم برماید در فاز گازی..... ۹۰
- ۳-۳-۱۶) داده‌های حاصل از روش هارتری-فاک مربوط به ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل‌آمینو)پیریدینیوم برماید در فاز حلال کلروفرم..... ۹۱
- ۳-۳-۱۷) داده‌های حاصل از روش تابعیت چگالی مربوط به ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل‌آمینو) پیریدینیوم تترافلوربوروات در فاز گازی..... ۹۳
- ۳-۳-۱۸) داده‌های حاصل از روش تابعیت چگالی مربوط به ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل‌آمینو) پیریدینیوم تترافلوربوروات در فاز حلال کلروفرم..... ۹۴
- ۳-۳-۱۹) داده‌های حاصل از روش هارتری-فاک مربوط به ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل‌آمینو) پیریدینیوم تترافلوربوروات در فاز گازی..... ۹۵
- ۳-۳-۲۰) داده‌های حاصل از روش هارتری-فاک مربوط به ۱-بوتیل-۴-(دی‌متیل‌آمینو) پیریدینیوم تترافلوربوروات در فاز حلال کلروفرم..... ۹۷
- ۳-۴) نتیجه‌گیری ..... ۹۸
- ۳-۵) پیشنهادات ..... ۹۹

## فهرست جداول

### عنوان

### صفحه

جدول ۱-۲) نتایج جابجایی شیمیایی فلورومتان با روش های متفاوت در فاز گازی.....	۴۲
جدول ۲-۲) نتایج جابجایی های شیمیایی با روش های متفاوت در فاز حلال (سیکلو هگزان).....	۴۳
جدول ۱-۳) فرکانس پیوندهای هیدروژنی و طول پیوند هیدروژنی در صورت بندی ۴- (دی متیل آمینو)-۱- (تری متیل سیلیل) پیریدینیوم کلرید در فاز گازی.....	۴۸
جدول ۲-۳) فرکانس پیوندهای هیدروژنی و طول پیوند هیدروژنی در صورت بندی های ۴- (دی متیل آمینو)-۱- (تری متیل سیلیل) پیریدینیوم کلرید در فاز حلال کلروفرم.....	۵۰
جدول ۳-۳) ارقام فرکانس های ارتعاشی و طول پیوندهای هیدروژنی ۱- بوتیل-۴- (دی متیل آمینو) پیریدینیوم بر ماید در فاز گازی.....	۶۲
جدول ۴-۳) ارقام فرکانس های ارتعاشی و طول پیوندهای هیدروژنی ۱- بوتیل-۴- (دی متیل آمینو) پیریدینیوم بر ماید در فاز حلال (کلروفرم).....	۶۵
جدول ۵-۳) جابجایی شیمیایی پروتون های محاسبه شده برای کاتیون ۴- (دی متیل آمینو)-۱- (تری متیل سیلیل) پیریدینیوم در فاز گازی و فاز حلال کلروفرم.....	۷۸
جدول ۶-۳) جابجایی شیمیایی پروتون های محاسبه شده برای ۴- (دی متیل آمینو)-۱- (تری متیل سیلیل) پیریدینیوم کلراید در فاز گازی و فاز حلال کلروفرم.....	۸۳
جدول ۷-۳) جابجایی شیمیایی پروتون های محاسبه شده برای ۱- بوتیل-۴- (دی متیل آمینو) پیریدینیوم بر ماید در فاز گازی و فاز حلال کلروفرم.....	۹۲
جدول ۸-۳) جابجایی شیمیایی پروتون های محاسبه شده برای ۱- بوتیل-۴- (دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات در فاز گازی و فاز حلال کلروفرم.....	۹۷

## فهرست اشکال

### عنوان

### صفحه

- شکل ۱-۱) برخی کاتیون و آنیون‌های موجود در مایعات یونی..... ۳
- شکل ۲-۱) شکافتگی اسپین هسته در اثر اعمال میدان مغناطیسی..... ۹
- شکل ۳-۱) شکافتگی اسپین هسته‌ی نیمه‌ی صحیح..... ۱۰
- شکل ۴-۱) چرخش در جهت یا در خلف جهت عقربه‌های ساعت..... ۱۱
- شکل ۵-۱) مکانیسم جابجایی شیمیایی..... ۱۲
- شکل ۶-۱) نشان دادن محورهای اصلی..... ۱۶
- شکل ۷-۱) موازی بودن میدان اعمال شده با میدان القایی..... ۱۷
- شکل ۸-۱) طرح مدل انساکر..... ۲۳
- شکل ۱-۳) موقعیت‌های ممکن برای کلرید..... ۴۶
- شکل ۲-۳) برخی صورت‌بندیهای ممکن برای ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم کلرید در فاز گازی..... ۴۷
- شکل ۳-۳) فرکانس‌های ارتعاشی حاصل از بهینه‌سازی ساختاری صورت‌بندی‌های فضایی در فاز گازی..... ۴۷
- شکل ۴-۳) صورت‌بندی‌های ممکن برای ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم کلرید در فاز حلال کلروفرم..... ۴۹
- شکل ۵-۳) فرکانسهای ارتعاشی حاصل از بهینه‌سازی ساختاری صورت‌بندیها در فاز حلال (کلروفرم)..... ۴۹
- شکل ۶-۳) طیف تجربی ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم کلرید..... ۵۱
- شکل ۷-۳) مدهای نرمال محاسبه شده برای ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم کلرید..... ۵۱
- شکل ۸-۳) صورت‌بندیهای ممکن برای ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم تترافلوئوروبورات در فاز گازی..... ۵۳
- شکل ۹-۳) فرکانس‌های ارتعاشی حاصل از بهینه‌سازی ساختاری صورت‌بندی‌های ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم تترافلوئوروبورات در فاز گازی..... ۵۴
- شکل ۱۰-۳) صورت‌بندی‌های ممکن برای ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم تترافلوئوروبورات در فاز حلال (کلروفرم)..... ۵۵
- شکل ۱۱-۳). فرکانس‌های ارتعاشی حاصل از بهینه‌سازی ساختاری صورت‌بندیهای فضایی ۴- (دی‌متیل آمینو)-۱- (تری‌متیل سیلیل) پیریدینیوم تترافلوئوروبورات در فاز حلال (کلروفرم)..... ۵۵

- شکل ۳-۱۲) برخی از صورت‌بندیهای ممکن برای ۱-بوتیل-۴-(دی متیل آمینو) پیریدینیوم برماید.....۵۸
- شکل ۳-۱۳) فرکانس‌های ارتعاشی حاصل از بهینه‌سازی ساختاری ۱-بوتیل-۴-(دی متیل آمینو) پیریدینیوم برماید در فاز گازی.....۶۲
- شکل ۳-۱۴) تغییرات صورت‌بندی ۱-بوتیل-۴-(دی متیل آمینو) پیریدینیوم برماید در فاز حلال (کلروفرم).....۶۳
- شکل ۳-۱۵) فرکانس‌های ارتعاشی حاصل از بهینه‌سازی ساختاری ۱-بوتیل-۴-(دی متیل آمینو) پیریدینیوم برماید در فاز حلال.....۶۵
- شکل ۳-۱۶) تغییرات صورت‌بندیهای فضایی ۱-بوتیل-۴-(دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات در فاز گازی.....۶۷
- شکل ۳-۱۷) فرکانس‌های ارتعاشی حاصل از بهینه‌سازی ساختاری ۱-بوتیل-۴-(دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات در فاز گازی.....۶۹
- شکل ۳-۱۸) تغییرات صورت‌بندیهای فضایی ۱-بوتیل-۴-(دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات در فاز حلال (کلروفرم).....۷۰
- شکل ۳-۱۹) فرکانس‌های ارتعاشی حاصل از بهینه‌سازی ساختاری ۱-بوتیل-۴-(دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات در فاز حلال (کلروفرم).....۷۱
- شکل ۳-۲۰) طیف تجربی ۱-بوتیل-۴-(دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات در حلال کلروفرم.....۷۲
- شکل ۳-۲۱) مدهای نرمال محاسبه شده برای ۱-بوتیل-۴-(دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات در حلال کلروفرم.....۷۲

## ۱-۱- مایعات یونی<sup>۱</sup>

### ۱-۱-۱- نحوه‌ی پیدایش و کاربرد مایعات یونی

در یک دید کلی نقطه‌ی ذوب نمک‌ها بالاست. برای مثال، نقطه‌ی ذوب کلرید سدیم در ۸۰۱ درجه‌ی سیلیسیوس است. با وجود این، یک نوعی از نمک‌ها یا مخلوطی از نمک‌ها با دماهای ذوب کمتر از ۱۰۰ درجه سیلیسیوس تحت عنوان مایعات یونی وجود دارند. موادی که ما الان به عنوان مایعات یونی از آن‌ها نام می‌بریم. ابتدا در واکنش‌های فریدل-کرافتس<sup>۲</sup> در اواسط قرن ۱۹ شناسایی شدند. که در آن زمان از آن‌ها با عنوان «نفت قرمز» یاد می‌شد. کمی جلوتر در قرن ۲۰، برخی نمک‌های نیترات آلکیل آلومینات شناسایی شد. در سال ۱۹۷۰، جری اتوود<sup>۳</sup> از دانشگاه آلاباما نوع ناشناخته‌ای از نمک‌های مایع را شناسایی کردند و نام آن‌ها را «liquid clathrates» نامیدند.

این مواد نمک‌هایی با آلکیل آمونیوم و ترکیبی که دارای یک یا چند مولکول آروماتیک است تشکیل شده است. فرمول کلی این ترکیب  $M[Al_2(CH_3)_6]$  می‌باشد. که در آن M یک کاتیون آلی یا معدنی و X یک هالید است.

مطالعات انجام شده در قرن ۲۰ نشان می‌دهد که نمک‌های ساده‌ای مثل آمونیوم نیترات هم می‌توانند در دماهایی در زیر اتاق به حالت مایع باشند. فواید کاربردی این مواد تا سال ۱۹۹۰، فهمیده نشده بود و تمایلی نسبت به این مواد وجود نداشت. تا اینکه در سال ۱۹۹۲، علاقه‌مندی به این ترکیبات نمایان شد. شاید این نکته به زمانی برمی‌گردد که کاتیونهای مایع یونی با پایه‌ی ایمیدازولیوم که در مقابل آب پایدار بودند سنتز شدند. الان مقالات زیادی تحت عنوان مایعات یونی منتشر می‌شوند [۱].

حلال‌های جایگزین برای حلال‌های آلی به خاطر ویژگی طبیعت دوستی آنها، سیستم عملکردی بدون فاضلاب را ارائه می‌دهند که در شیمی سبز مورد توجه است. مثلاً مایعات یونی یک دسته از حلال‌هایی هستند که جایگزین حلال‌های آلی فرار قبلی شده‌اند و به علت ویژگی منحصر به فردی که دارند بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته‌اند. اولین نسل مایعات یونی سنتز شده در مقابل رطوبت و هوا از پایداری کافی برخوردار نبودند.

۱ Ionic Liquids (ILs)

۲ Friedel-Crafts

۳ Jerry Atwood

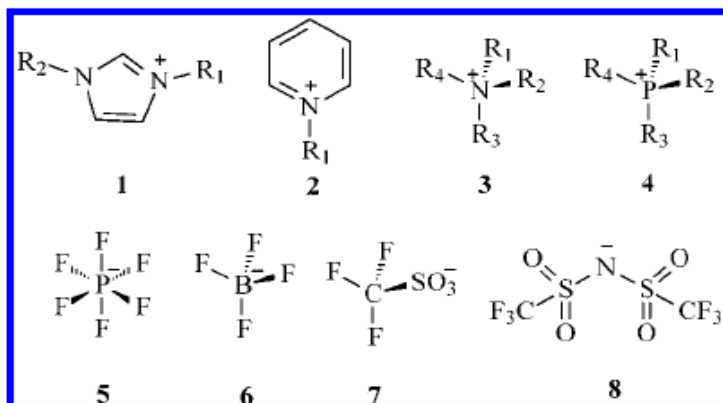
کاربرد آنها به موارد خاصی محدود می‌شد که پودر هالیدهای پیریدینیوم و کلرید آلومینیم را مخلوط و به شدت حرارت می‌دادند تا یک محلول بی‌رنگ و شفاف حاصل شود. اما بعداً مایعات یونی در دمای اتاق<sup>۱</sup> و پایدار در مقابل رطوبت و هوا سنتز شد که کاتیون این مایعات یونی ۱- آلکیل -۲- متیل- ایمیدازولیوم و آنیون آنها استات، نترات و تترافلوروبورات بود.

محققین متوجه شدند که نمک‌های با دمای ذوب زیر ۱۰۰ درجه سیلسیوس محیط‌های بی‌نظیری برای انجام واکنش‌های شیمیایی هستند. لذا مایعات یونی به عنوان حلال برای سنتز مواد آلی پیشنهاد شد. بعدها کاربردهای متنوع دیگری از مایعات یونی در زمینه‌های کروماتوگرافی، استخراج، تجزیه‌ی الکتروشیمیایی و طیف‌سنجی ارائه شد. مایعات یونی نمک‌های آلی هستند که به آسانی ذوب می‌شوند. نقطه ذوب آنها زیر ۱۰۰ درجه‌ی سیلسیوس است و در برخی موارد به زیر ۲۵ درجه‌ی سیلسیوس می‌رسند. یعنی در دمای اتاق مایع هستند که به آنها مایعات یونی در دمای اتاق گفته می‌شود. علت این امر وجود گروه‌های آلی حجیم و نامتقارن در ساختار مایعات یونی و لذا پایین بودن انرژی شبکه بلور آنها می‌باشد [۲ و ۳].

### ۱-۱-۲- ساختار مایعات یونی

مایعات یونی مانند سایر نمک‌ها از یک کاتیون و یک آنیون تشکیل شده‌اند که کاتیون شامل گروه‌های آلی حجیم مانند: کاتیون‌های ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، پیرولدینیوم، آمونیوم و فسفونیوم و آنیون هم شامل: آنیون‌های آلی مانند: تری‌فلورومتیل‌سولفونات<sup>-</sup> [TFO]، تری‌فلورواستات<sup>-</sup> [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>، بیس<sup>-</sup> (تری‌فلورومتیل) سولفونیل ایمید<sup>-</sup> [TF<sub>2</sub>N] و آنیون‌های معدنی نظیر: کلرید، برمید، نترات، پرکلرات، تترافلوروبورات<sup>-</sup> [BF<sub>4</sub>] هگزاfluorofosfat<sup>-</sup> [PF<sub>6</sub>] و غیره می‌باشد که مایعات یونی را به خاطر این ساختارشان، حلال‌های غیرمولکولی نیز می‌نامند. مایعات یونی مانند نمک‌ها به صورت [آنیون] [کاتیون] نمایش داده می‌شوند. کاتیون ۱-آلکیل -۳-متیل ایمیدازولیوم به فرم [RMIM]<sup>+</sup> نوشته می‌شود که R نشان دهنده‌ی نام آلکیل است [۴].

<sup>۱</sup> Room-temperature ionic liquids (RTILs)



شکل ۱-۱. برخی کاتیون و آنیون‌های موجود در مایعات یونی

### ۱-۱-۳- برخی خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی

مایعات یونی به خاطر داشتن ساختار ویژه، خصوصیات منحصر به فردی دارند که می‌توان به فراریت کم، فشار بخار جزئی، اشتعال ناپذیری، پایداری حرارتی بالا، حلالیت خوب برای ترکیبات آلی و معدنی، هدایت یونی بالا و غیره اشاره کرد. همچنین با تغییر کاتیون‌ها و آنیون‌های مایعات یونی، مایعات یونی و افری سنتز می‌شوند که هر کدام دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوت با هم می‌باشند لذا به آنها ترکیبات قابل طراحی نیز می‌گویند [۵].

#### ۱-۱-۳-۱- فشار بخار ناچیز

در مایعات یونی مولکول‌ها هم با نیروهای واندروالسی و هم با نیروهای الکترواستاتیک در کنار هم قرار دارند ولی در حلال‌های آلی فقط نیروی واندروالسی حاکم است که این باعث فراریت کم مایعات یونی می‌شود. لذا آلودگی زیستی آنها به حداقل می‌رسد. همچنین مایعات یونی نسبت به حلال‌های آلی فشار بخار ناچیز دارند که این را هم می‌توان به ساختار مایعات یونی در مقایسه با حلال‌های آلی ربط داد.

#### ۱-۱-۳-۲- محدوده‌ی دمایی مایع بودن و پایداری حرارتی

محدوده‌ی دمایی مایع بودن یک حلال، فاصله بین نقطه ذوب تا نقطه جوش آن است. مثلاً در مایعات یونی  $[BMIM][BF_4]$  محدوده دمایی مایع بودن ۴۰۰ درجه سیلیسیوس است. هر چه محدوده دمایی کمتر باشد

کاربردپذیری مایع یونی کمتر می‌شود. همچنین مایعات یونی پایداری حرارتی بالایی دارند که وابسته به نوع کاتیون و آنیون است. دمای تخریب مایعات یونی معمولاً از ۲۵۰ تا ۴۵۰ درجه سلیسیوس است.

### ۱-۳-۳- نقطه ذوب

نوع کاتیون و آنیون یک مایع یونی روی نقطه ذوب موثر است. عامل‌های اصلی که نقطه ذوب مایع یونی را تحت تاثیر قرار می‌دهند. شامل بار، اندازه یون‌ها، توزیع بار روی یون‌ها، تقارن یون‌ها، پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های الکترواستاتیک است. افزایش اندازه کاتیون و آنیون منجر به کاهش نقطه ذوب می‌شود. نمک‌های فلزات قلیایی بالاترین نقطه ذوب را دارند و با تعویض کاتیون‌های معدنی با کاتیون‌های آلی بزرگ، نقاط ذوب تا دمای اتاق کاهش می‌یابند. اما به دلیل آنکه عامل‌های زیادی روی نقطه ذوب اثر گذار هستند مایعات یونی در برخی موارد از این قاعده پیروی نمی‌کنند.

هر چه کاتیون موجود در مایع یونی نامتقارن‌تر باشد فشردگی یون‌ها در جامد مشکل‌تر می‌شود لذا نقطه ذوب کاهش می‌یابد. همچنین افزایش گروه‌های عاملی روی کاتیون نقطه ذوب را بواسطه افزایش در تعداد برهمکنش‌ها بین یون‌ها افزایش می‌دهد. افزایش در طول زنجیر آلکیل روی کاتیون امیدازولیوم در ابتدا به دلیل کاهش تقارن، منجر به کاهش نقطه ذوب می‌شود. اما با افزایش طول زنجیر آلکیل از حد خاصی به دلیل افزایش نیروهای واندروالسی و افزایش میزان فشردگی یون‌ها در ساختار جامد، نقطه ذوب افزایش می‌یابد.

### ۱-۳-۴- گرانی

مایعات یونی معمولاً خیلی گرانی‌تر از حلال‌های مولکولی هستند. گرانی مایعات یونی شدیداً وابسته به دما، تمایل آنها برای تشکیل پیوند هیدروژنی و برهمکنش‌های واندروالسی می‌باشد. افزایش در شدت پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالسی منجر به افزایش گرانی می‌شود. خلوص مایعات یونی پارامتر مهمی روی گرانی آنها می‌باشد. مقادیر کم ناخالصی در مایع یونی اثر قابل ملاحظه‌ای در گرانی مایع یونی دارد. مثلاً آب تمایل به کاهش گرانی اما ناخالصی کلراید به علت تشدید پیوند هیدروژنی تمایل به افزایش گرانی دارد.

اگر آنیون ثابت نگه داشته شود با طویل‌تر شدن و فلئوردار شدن زنجیره آلکیل روی حلقه امیدازولیوم به واسطه قوی‌تر شدن نیروهای واندروالسی گرانی افزایش می‌یابد. همچنین با شاخه دار شدن زنجیره آلکیل می‌توان گرانی مایعات یونی را کاهش داد. مایعات یونی حاوی کاتیون فسفونیوم گرانی بیشتری نسبت به مایعات یونی



حاوی کاتیون ایمیدازولیوم دارند. افزایش یک حلال به مایعات یونی، گر انرژی را به مقدار قابل توجهی کاهش می دهد.

### ۱-۱-۳-۵- چگالی

چگالی مایعات یونی معمولاً بزرگتر از چگالی آب است. نوع کاتیون و آنیون می تواند روی چگالی موثر می باشد. اگر کاتیون ثابت نگه داشته شود افزایش در جرم آنیون منجر به افزایش چگالی مایع یونی می شود و نیز اگر آنیون ثابت نگه داشته شود، با افزایش اندازه کاتیون چگالی کاهش می یابد. مایعات یونی حاوی فسفونیوم چگالی کمتری نسبت به مایعات یونی حاوی کاتیون ایمیدازولیوم دارند. ناخالصی های موجود در مایعات یونی اثر کمتری روی چگالی در مقایسه با گر انرژی دارند و افزایش دما منجر به کاهش دانسیته می شود.

### ۱-۱-۳-۶- حلالیت

حلالیت مایعات یونی در آب وابسته به ماهیت آنیون، طول زنجیر آلکیل کاتیون و دما می باشد. بطور کلی آنیون ها امتزاج پذیری مایعات یونی با آب را تعیین می کنند، اصولاً افزایش طول زنجیره آلکیل در کاتیون مایعات یونی منجر به کاهش حلالیت در آب می شود. به عنوان مثال مایعات یونی  $[C_nMIM][BF_4]$  با زنجیره آلکیل کمتر از شش کربن محلول در آب و بیشتر از شش کربن نامحلول در آب هستند. حلالیت ترکیبات آروماتیک مثل بنزن در مایعات یونی حاوی کاتیون ایمیدازولیوم بیشتر از ترکیبات اولفین می باشد. آلکان ها معمولاً غیر قابل امتزاج با مایعات یونی هستند. مواد یونی و قطبی حلالیت خیلی بالاتری دارند و با افزایش طول زنجیر آلکیل در مایعات یونی حلالیت آلکان ها در مایعات یونی افزایش می یابد [۵].

## ۱-۴- مروری بر مطالعات انجام یافته در طیف سنجی تشدید مغناطیس هسته ای مایعات یونی

روش های مکانیک کوانتومی به عنوان روش های معتبر بطور گسترده ای برای آنالیز داده های طیف سنجی به کار می روند. در نتیجه محاسبات *ab initio* برای پیشگویی سریع و قابل اعتماد پارامترهای طیف سنجی برای مولکول های با اندازه ای متوسط بکار می روند. در نتیجه تعداد سیستم های شیمیایی که بوسیله ای محاسبات مکانیک کوانتومی انجام شده است بطور فزاینده ای در سال های اخیر در حال افزایش است.

طیف سنجی تشدید مغناطیس هسته، یکی از پرکاربردترین روش های طیف سنجی برای مطالعه ای مایعات یونی است. از یک طرف، اندازه گیری  $^1H NMR$  برای تأیید ساختار کاتیون و همچنین برای آنالیز خصلت مایعات یونی انجام شده

است. اولین کار انجام شده برای اندازه‌گیری  $^1\text{HNMR}$  مایعات یونی توسط سدون<sup>۱</sup> و گراتزل<sup>۲</sup> و آرمسترانگ<sup>۳</sup> صورت گرفته است [۶ و ۷ و ۸].

از طرف دیگر هدف اصلی برخی مطالعات NMR روی مایعات یونی، درک بهتر از برهمکنش بین کاتیون و آنیون یا برهمکنش بین مولکول‌های حلال و گونه‌های کاتیونی و آنیونی مایعات یونی است. متأسفانه گزارش‌های در دسترس در مورد مطالعات NMR مایعات یونی گیج‌کننده است. حتی در برخی موارد با داده‌های تجربی اختلاف فاحشی دارند.

اولین طیف  $^1\text{HNMR}$  مایعات یونی بوسیله‌ی نیومن و همکارانش در سال ۱۹۷۲ در مطالعه‌ی نمک‌های پیریدینیوم گزارش شده است [۹]. باید در اینجا ذکر کرد که به رغم کاربرد گسترده‌ی طیف سنجی تشدید مغناطیس هسته در مطالعه‌ی تجربی مایعات یونی، گزارش‌های اندکی در حوزه‌ی شیمی محاسباتی آن‌ها صورت گرفته است. در اصل از روش‌های شیمی کوانتومی می‌توان در آنالیز و تفسیر داده‌های تجربی کمک گرفت. در گزارش‌های گذشته، ۱-آلکیل ۳-متیل ایمیدازولیوم برمید و ۱-آلکیل ۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوربورمات و ۱-آلکیل ۳-متیل ایمیدازولیوم هگزاfluorofosfat در فاز گازی و در حلال‌های متفاوت با استفاده از دو مدل حلال پوشی پیوستار قطبش‌پذیر و جدا شده انجام شده است.

در این گزارش، از روش GIAO و با تابعیت B 3 LYP و مجموعه‌ی پایه  $G^{**++}$  ۶-۳۱ برای پیش‌گویی طیف حالت تجربی استفاده شده است. داده‌های نظری محاسبه شده  $^1\text{HNMR}$  و  $^{13}\text{CNMR}$  برای توصیف برهمکنش‌های ویژه‌ی بین حلال و حل شونده استفاده می‌شود [۱۰].

در گزارش دیگری ساختار ۱-آلکیل ۳-متیل تترافلوربورمات در حلال دی‌کلرومتان با استفاده از مدل حلال پوشی پیوستار قطبش‌پذیر مورد مطالعه قرار گرفته است. در این گزارش ابتدا با استفاده از مقایسه‌ی انرژی‌ها، تغییرات صورت‌بندی فضائی مطالعه شده است و در مرحله‌ی بعدی از مقایسه‌ی پارامتر جابجایی شیمیایی نظری و تجربی بهترین ساختار تخمین زده شده است. در این کار همچنین اثرات غلظت و قطبیت هم مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱]. بیشتر کارهای تجربی و مدل‌سازی بر روی مایعات یونی با پایه‌ی ایمیدازولیوم صورت گرفته است. مایعات یونی با بیس پیریدینیوم نوع ویژه‌ای از مایعات یونی هستند که به علت برخی خواص ویژه مانند پایداری گرمایی بالا مورد توجه ما قرار گرفته‌اند [۱۲].

۱ Seddon et al

۲ Gratzel et al

۳ Armstrong et al

برای ارتباط بین خواص و ساختار مایعات یونی داده‌های قابل اعتمادی از ساختار و پیوندهای موجود در آن‌ها نیاز است. بخاطر اینکه با استفاده از روش طیف‌سنجی X-ray نمی‌توان بطور واضح اطلاعات کاملی از ساختار بدست آورد، بنابراین می‌توان از روش‌های طیف‌سنجی برای این منظور استفاده کرد.

طیف‌سنجی ارتعاشی بطور گسترده‌ای در مطالعات مربوط به مایعات یونی مورد استفاده قرار گرفته است و به علت اینکه همه ایزومرهای ممکن بصورت گونه‌های جداگانه قابل مشاهده هستند و می‌توان طیف‌های هر ایزومر را بطور جداگانه مشاهده کرد. علاوه بر آن، پیوندهای هیدروژنی در طیف ارتعاشی هر ایزومر قابل مشاهده است. برای مثال: پیوند هیدروژنی مربوط به کلر در ناحیه‌ی نزدیک ۳۰۵۰ رخ می‌دهد [۱۳].

## ۱-۶- طیف‌سنجی

**طیف‌سنجی**، به برهمکنش بین ماده و تابش الکترومغناطیسی اطلاق می‌شود که در این بین ماده ممکن است انرژی

$$\Delta E = h\nu_0 \quad (1-1)$$

جذب یا نشر کند:  $\Delta E$ : اختلاف انرژی بین حالت‌های اولیه و نهایی جسم و  $h$  ثابت پلانک و  $\nu$  فرکانس تابش الکترومغناطیس است.

طیف‌سنجی، قویترین ابزار شیمی‌دانان برای مطالعه‌ی ساختار مولکولی و فرایندهای مولکولی است.

## ۱-۷- طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته<sup>۱</sup>

به انرژی مغناطیسی هسته، که در میدان مغناطیسی قرار گرفته و انتقالی که در ناحیه فرکانس رادیویی اتفاق می‌افتد را شامل می‌شود. نخستین آزمایشها در این حوزه در سال ۱۹۴۵ انجام شد ولی کاربرد آن در شیمی پس از کشف جابجایی شیمیایی<sup>۲</sup> در سال ۱۹۴۵ امکان پذیر شد.

با آغازی نه چندان سریع و پس از تولید نخستین NMR تجاری در اواسط قرن ۲۰ (۱۹۵۳)، این حوزه از طیف‌سنجی پیشرفت سریعی نمود. امروزه کاربرد روش طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته چنان توسعه یافته که دارای اهمیتی همپایه‌ی روش‌های قدیمی طیف‌بینی مثل IR و UV شده است. در حقیقت طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته در بسیاری از زمینه‌ها از IR و UV تواناتر است. اما متأسفانه بهای دستگاه‌های آن، نسبت به دستگاه‌های دیگر بیشتر است [۱۴].

<sup>۱</sup> Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

<sup>۲</sup> Chemical Shift (CS)

در همه‌ی روش‌های طیف‌سنجی، طیف‌هایی که مشاهده می‌شوند بر اساس فرکانس، شدت و شکل نوارها یا طیف‌هایشان توصیف می‌شوند. این خواص قابل مشاهده به پارامترهای مولکولی سیستم وابسته است که این پارامترها (ثابت‌های پوشش<sup>۱</sup> و ثابت‌های جفت‌شدگی<sup>۲</sup> هسته و طول عمر ترازهای انرژی) می‌باشد [۱۴].

این روش طیف‌سنجی، یکی از قویترین و پرکاربردترین فنون برای تشخیص خواص ساختاری و دینامیکی سیستم‌های مولکولی است. طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته‌ای اثرات مهمی در حوزه‌های علمی متفاوت بویژه شیمی، زیست‌شناسی، علم مواد و فیزیک دارویی بر جای گذاشته است. علاوه بر آن یک جایگزین مناسب برای روش‌های X-ray است. به علت اینکه این روش طیف‌سنجی اطلاعات ساختاری مهمی را به دست می‌دهد. می‌توان از آن به عنوان یک روش طیف‌سنجی مرجع برای توصیف کیفیت و مقایسه‌ی روش‌های نظری استفاده کرد [۱۵].

بسیاری از دانشمندان طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته‌ای را برای مطالعه‌ی فیزیک مولکولی مواد بلوری و غیر غیربلوری به کار می‌گیرند و همچنین در فنون‌های بسیار پیشرفته‌ی تصویربرداری پزشکی مثل MRI<sup>۳</sup> هم مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۵].

امروزه متخصصین طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته‌ای با این مسائل سروکار دارند و حوزه‌های کاری را در بخش‌های زیر تقسیم بندی کرده اند:

الف) تهیه طیف و توسعه روش‌ها برای طیف‌گیری

ب) بدست آوردن پارامترهای مغناطیس هسته‌ای از طیف

ج) تفسیر یا پیش‌بینی این پارامترها با استفاده از مدل‌های فیزیکی یا نظری

د) استفاده از این اطلاعات در مسائل شیمی از قبیل: تعیین ساختار، بدست آوردن داده‌های ترمودینامیکی و سینتیکی

و غیره. [۱۴]

مطالعه‌ی طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته‌ی مایعات و محلول‌ها از رایج‌ترین مطالعات در این بخش طیف‌سنجی است. اما مطالعه‌ی آن در فاز گازی معمول نیست. زیرا از یک سو حساسیت تکنیک طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته‌ای در فاز گازی نسبتاً کم است (فشار بخار در حدود یک اتمسفر نیاز است). و از یک سو پیک‌های طیفی در فاز گازی عریض‌تر و پهن‌تر از پیک‌های مایعات است (پهن‌شدگی طیفها در حدود چندین هرتز است). بخاطر اینکه برخورد‌های باریک‌کننده‌ی پیک‌ها در فاز گازی، در فشار اتمسفر، بطور موثری صورت نمی‌گیرد.

۱ Shielding Constants

۲ Coupling Constants

۳ Magnetic Resonance Imaging (MRI)